

1

2

④異節環を主鎖にもつ高分子化合物の製造法

①特 願 昭41-42457

②出 願 昭41(1966)6月30日

③発 明 者 竹中利雄

松原市堀町121

同 西英次郎

茨木市奈良677

同 太田和三郎

神戸市灘区上野通1の2の5

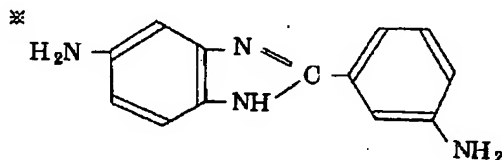
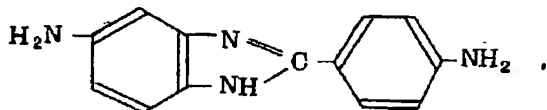
⑦出 願 人 田岡染料製造株式会社

大阪市東淀川区十八条町3の171

代 表 者 浅田隆

発明の詳細な説明

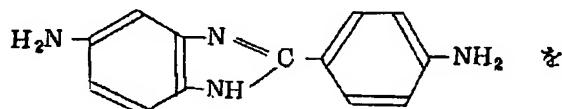
本発明は新規な異節環を主鎖にもつ高分子化合物の合成法に関する。特に本発明は次式に示されるベンツイミダゾール環を有するジアミンのいずれか一種



5

とテトラカルボン酸二無水物、例えばピロメリット酸二無水物とをDMF(ジメチルホルムアミド)、DMSO(ジメチルスルホキシド)の如き有機極性溶媒中で反応させて、ベンツイミダゾール環を有するポリアミドを合成し、次いで適当な方法で溶媒を除き200℃以上で熱処理してイミド結合を生成せしめる合成法に関する。得られる高分子化合物はきわめて熱安定性が良好で400℃以上の耐熱性を有する。

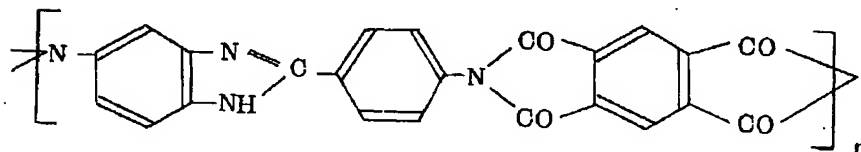
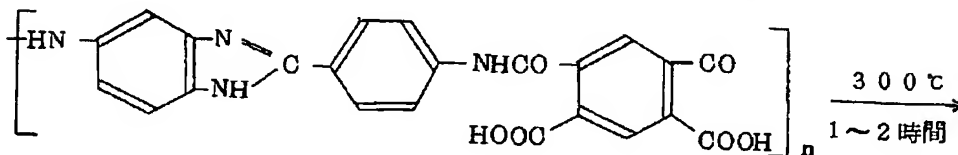
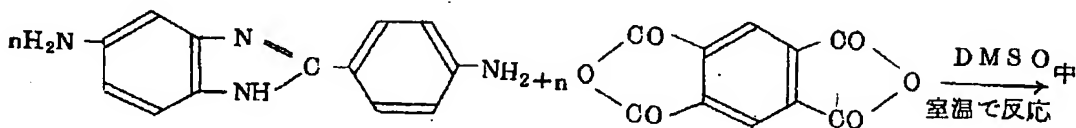
15 反応式で示すと例えばベンツイミダゾール環を有するジアミンに



20

使用した場合

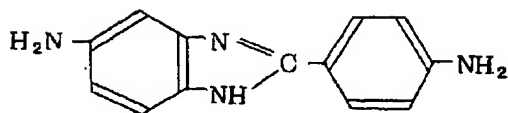
※



となりベンツイミ

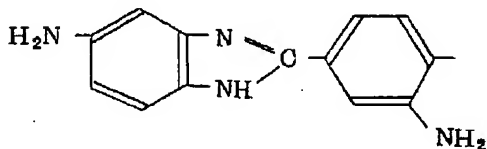
ミダゾールとイミド結合が交互に並んだ交互共重合体を得られる。

ベンツイミダゾール環を有するジアミンの合成は



は2,4-ジニトロアニリンとパラニトロベンゾイルクロライドの等モルを180~200℃で1~3時間反応させてパラニトロベンゾイルニトロアニリドを合成し(アセトンまたは酢酸で再結晶精製する。m.p. 195~196℃)次いでこれを塩化第一スズ-塩酸で還元すれば上記のベンツイミダゾール環を有するジアミンが得られる。(精製はジアミンの塩酸塩水溶液を活性炭処理した後、塩酸による酸析を行う。)m.p. 235~236℃でやや褐色がかつた白色結晶。このジアミンの合成法はChemische Berichte 32, 2179~2180(1899)に記載されている。

また



の合成法はドイツ特許68237号に記載されている。m.p. 250℃。

上記のベンツイミダゾール環を有するジアミンとテトラカルボン酸二無水物と反応させる場合等モル使用すれば高重合度のポリマーが得られる。どちらか一方が過剰であれば当然重合度は低下する。反応は発熱反応であるが著しい発熱は起こらないので室温で行えば充分である。反応に使用する溶媒は、DMSO, DMF, DMAC(ジメチルアセトアミド)、ホルムアミド等の有機極性溶媒が適している。テトラカルボン酸二無水物はピロメリツト酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタリンテトラカルボン酸二無水物の如き芳香族テトラカルボン酸二無水物が適当である。

ベンツイミダゾール環を有するジアミンをテトラカルボン酸二無水物と有機極性溶媒中で反応させて得られるポリアミドを例えばガラス板上にドクターナイフを使用して均一な厚さに塗布し70~90℃で20~40分加熱すると大部分の溶剤

が蒸発し、残ったポリマーをはがすと強じんなフィルムが得られる。これを200℃以上望ましくは250~350℃で1~2時間加熱(減圧でも常圧でも良い)するとイミド結合が生成し耐熱性の極めて優れたフィルムが得られる。ここに得られたポリマーはベンツイミダゾール環が1個にイミド環が2個交互に整列した交互共重合体であり従来のものにはない特徴ある性質を有している。

次に実施例をもつて具体的に説明するがこれは何ら本発明の範囲を限定するためのものではない。
実施例 1

5-アミノ-2-[4-アミノフェニル]-ベンツイミダゾール1.12g(0.005モル)を100ccスリ合わせ4つ口フラスコに仕込み、これに14gのDMSO(モレキュラーシーブA4で脱水後蒸留したもの)を加えて溶解させる。乾燥N₂ガスを通しかくはん下室温でピロメリツト酸二無水物(昇華精製したもの)1.09g(0.005モル)を少しずつ添加する。直ちに発熱して反応する。粘度が著しく上昇し、ポリマーの生成が認められる。無水ピロメリツト酸の添加時間約5分、反応熱のため内温は約8.5℃上昇する。1~2時間反応を続ける。生成したポリマー溶液をガラス板上に流しドクターナイフで均一にし80℃、30分乾燥させる。ナイフでこのフィルムをはがすと透明でわずかに黄色がかつた強じんなポリアミドフィルムが得られる。(このフィルムの赤外吸収スペクトルをとると3200cm⁻¹に-NH-の吸収が存在する。)次いでこのフィルムを減圧(5~10mmHg)下、300℃、1~2時間N₂気流中で加熱すると褐色透明で強じんなポリベンツイミダゾール-イミドフィルムが得られる。(このフィルムの赤外吸収スペクトルをとると1770cm⁻¹、および720cm⁻¹に強いイミドの吸収が新たにみられる。)このフィルムは極めて耐熱性が優秀で400℃以上の高温に耐える。

実施例 2

100ccスリ合わせ4つ口フラスコに温度計、かくはん棒、N₂導入管を取りつけ、これに5-アミノ-2-[3-アミノフェニル]-ベンツイミダゾール1.12g(0.005モル)を仕込みこれに15gのジメチルホルムアミド(モレキュラーシーブA4で脱水後蒸留したもの)を加えて溶解させる。乾燥N₂ガスを通し、かくはん下室温

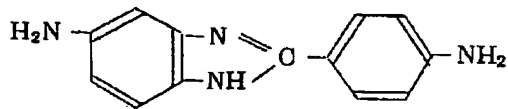
5

6

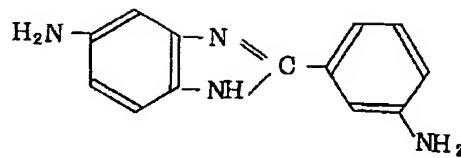
で1.09g(0.005モル)のピロメリット酸二無水物(昇華精製)を約5分かかつて添加する。内温約8℃上昇し粘度が著しく高くなりポリマーの生成が認められる。次に実施例1と同様にこのポリマー溶液をガラス板上に流してドクターナイフで均一層にし80℃、20分乾燥させる。溶剤が殆ど蒸発しナイフではがすと強じんな透明フィルムが得られる。これを250~300℃、1~2時間、N₂気流中で減圧(5~10mmHg)もしくは常圧で加熱するとポリベンツイミダゾール-イミドフィルムが得られる。これも実施例1と同様な耐熱性を有している。

特許請求の範囲

1 式



または



で示されるベンツイミダゾール環1個を有する芳香族ジアミンのいずれか一種と芳香族テトラカルボン酸二無水物とを反応させることを特徴とするベンツイミダゾール-イミド交互共重合体の製造法。

15

THIS PAGE BLANK (USPTO)